

# Bodenacidität

- Bodenversauerung = natürlicher Prozess
- Wesen der Bodenacidität beruht auf dem Gehalt der Böden an gelösten und Feststoffsäuren, von denen Protonen dissoziieren und als  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen in der Bodenlösung auftreten
- wichtigste Messgröße zur Einschätzung der Bodenacidität und der Bodenversauerung:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

(gemessen als pH der Bodenlösung mit Wasser in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ )

# pH-Bereiche in Böden

pH < 3

extrem sauer

pH 3 – 4

sehr stark sauer

pH 4 – 5

stark sauer

pH 5 – 6

schwach sauer

pH 6 – 8

neutral bis schwach alkalisch

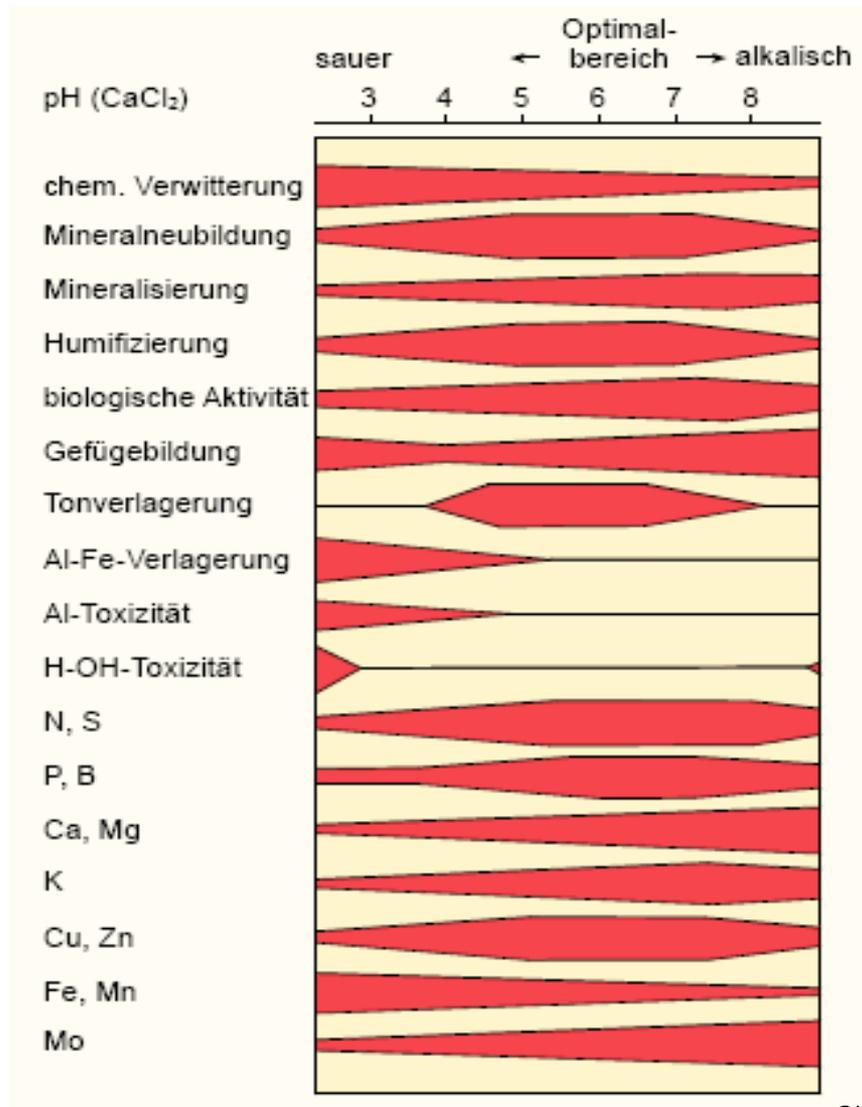
pH 8 – 9

mäßig alkalisch

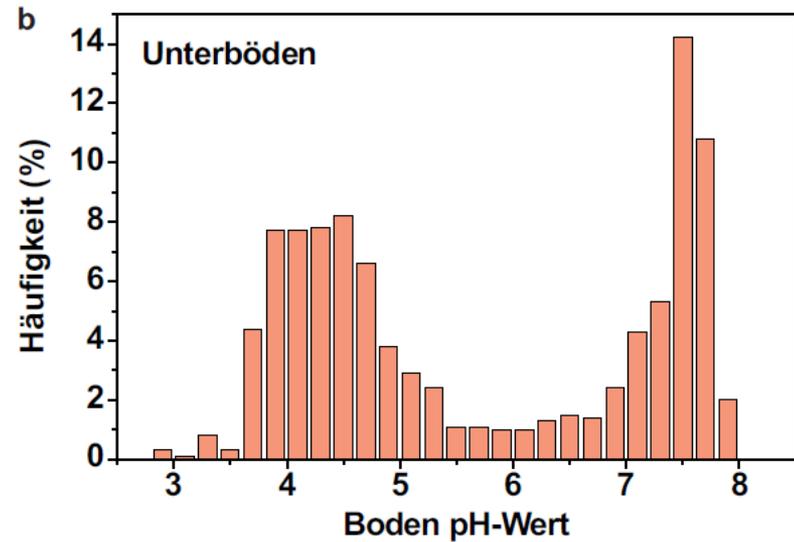
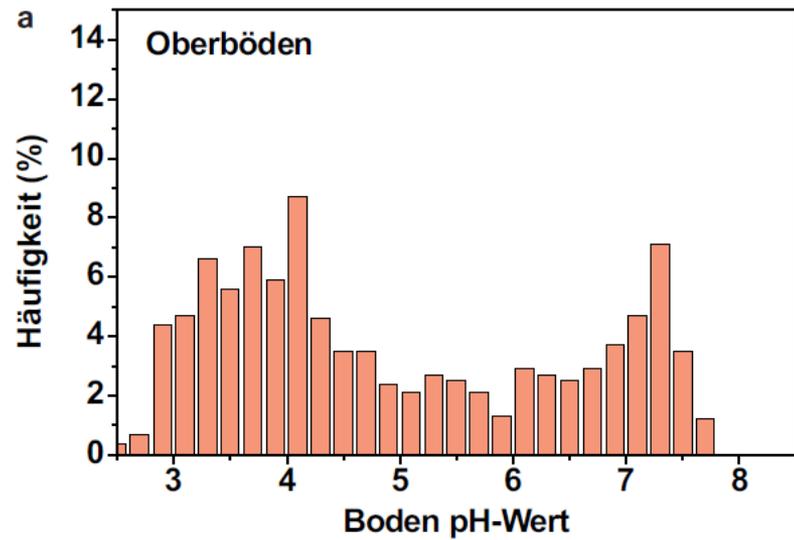
pH 9 – 10

stark alkalisch

# Bodenacidität



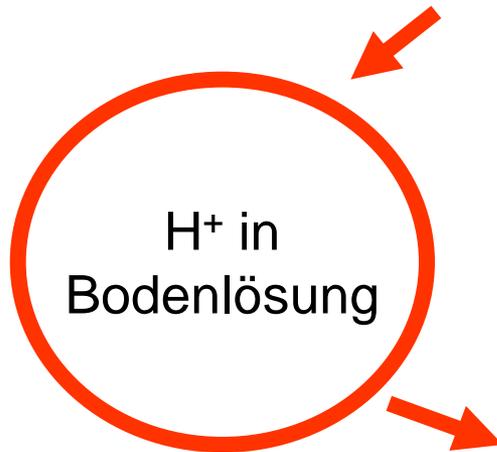
Beziehung zwischen pH-Wert und verschiedenen ökologischen pedogenetischen Faktoren. Je breiter das Band, desto intensiver der Vorgang bzw. die Verfügbarkeit der Elemente.



**Abb. 5.6-2** Verteilung der pH-Werte (0.01 M CaCl<sub>2</sub>) von 262 Waldböden der Schweiz: **(a)** 818 mineralische Oberbodenproben, **(b)** 796 Unterbodenproben (>20 cm) (nach WALTHERT et al., 2004).

pH des Bodens wird durch  $H^+$ -Quellen und  $H^+$ -Senken sowie durch Pufferreaktionen beeinflusst

$H^+$ -Quellen



- $H^+$ -Senken durch biologische Prozesse
- Pufferung durch chemische Prozesse

# H<sup>+</sup> - Quellen im Boden

## 1. Bildung und Dissoziation von Kohlensäure

- CO<sub>2</sub> aus der Atmosphäre und CO<sub>2</sub>-Bildung durch biotische Oxidation von Biomasse und durch Wurzelatmung
- ⇒ erhöhter CO<sub>2</sub> - Partialdruck (0,2 – 0,7 kPa) in der Bodenluft gegenüber Atmosphäre (0,035 kPa)
- Lösung des CO<sub>2</sub> in Wasser führt zu Bildung von Kohlensäure:



$$pK_s = 6,36$$

- Kohlensäure = schwache Säure,  
kann Böden nicht unter pH 5 versauern
- Hauptversauerungsvorgang natürlicher Böden im pH-Bereich zwischen 7 und 5

# H<sup>+</sup> - Quellen im Boden

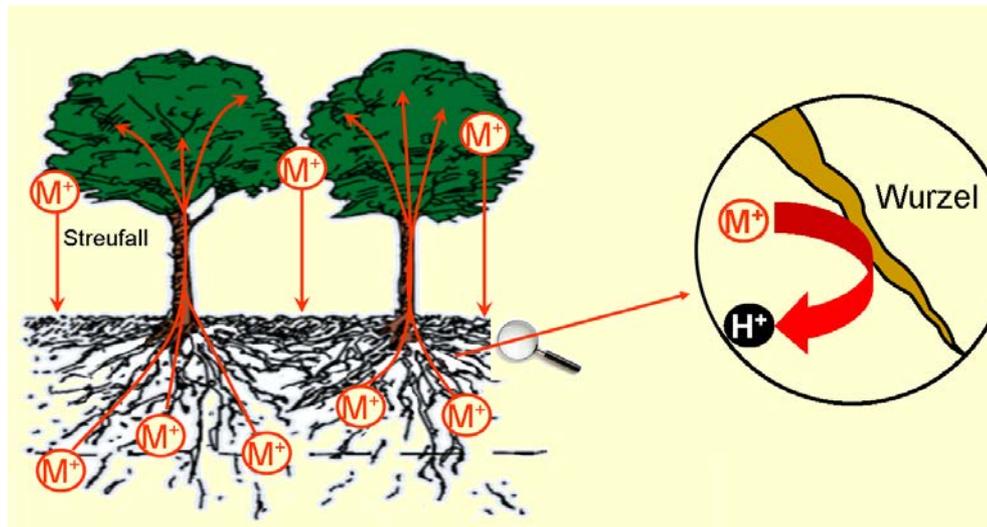
## 2. Dissoziation organischer Säuren (vom pK<sub>S</sub> - Wert abhängig)

Säure	pK <sub>S1</sub>	pK <sub>S2</sub>	pK <sub>S3</sub>
Oxalsäure	1,23	4,19	
Salicylsäure	2,98		
Weinsäure	2,98	4,34	
Citronensäure	3,08	4,74	5,40
Ameisensäure	3,75		
Milchsäure	3,86		
Essigsäure	4,76		
Schwefelsäure	- 3	1,92	
Salpetersäure	- 1,32		
Phosphorsäure	2,12	7,21	12,32
Kieselsäure	9,83	13,17	

Fulvo- und Huminsäuren pK<sub>S</sub> = 3–8

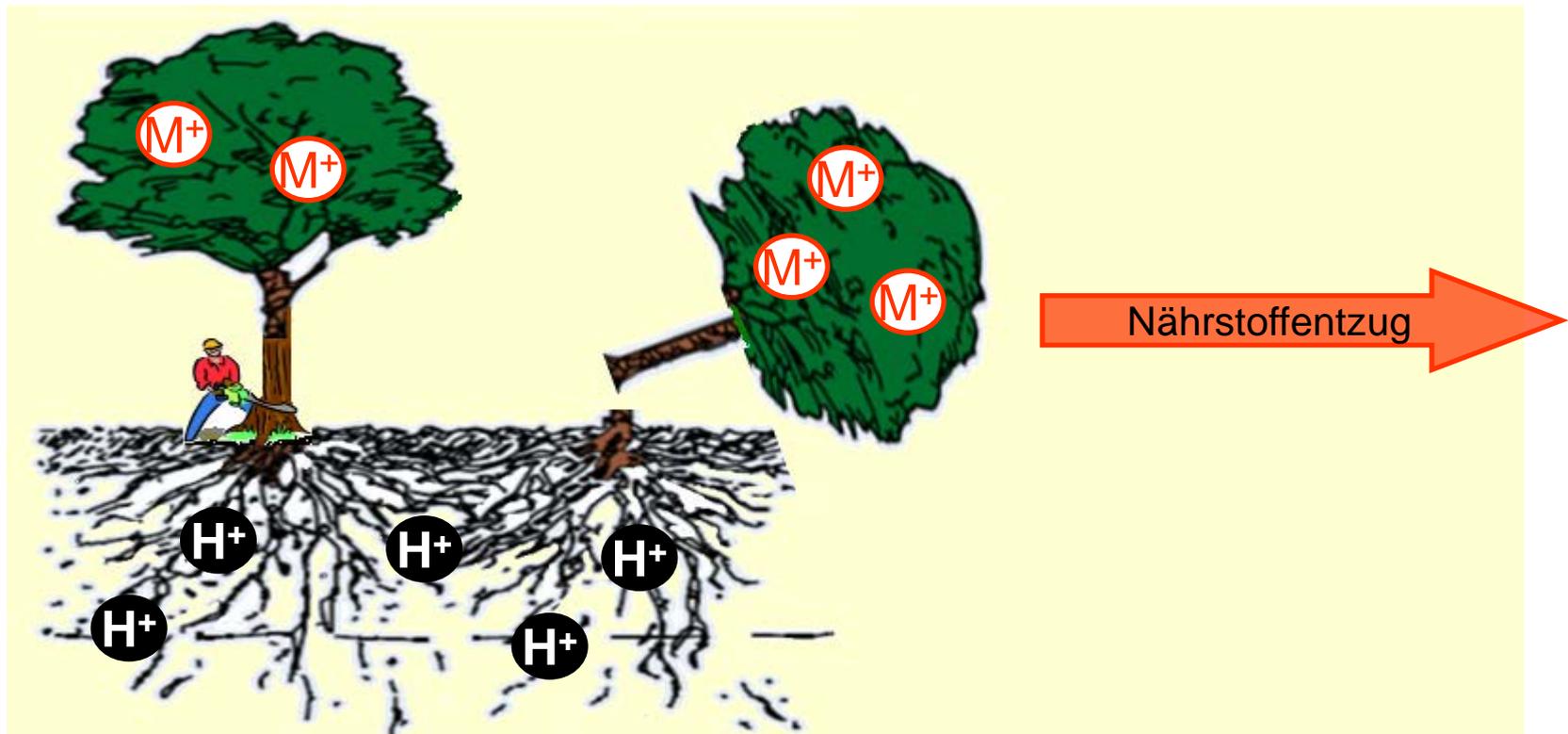
# H<sup>+</sup> - Quellen im Boden

## 3. Abgabe von H<sup>+</sup> durch die Pflanzenwurzeln bei Kationenaufnahme



- ⇒ pH-Wert in der Rhizosphäre deutlich niedriger als im Boden
- Oberboden: Anreicherung von Kationen M<sup>+</sup> durch Streufall
- Unterboden: Verlust von Kationen M<sup>+</sup>

# H<sup>+</sup> - Quellen im Boden



Biomasseernte = Nährstoffentzug = Säureproduktion im Boden!

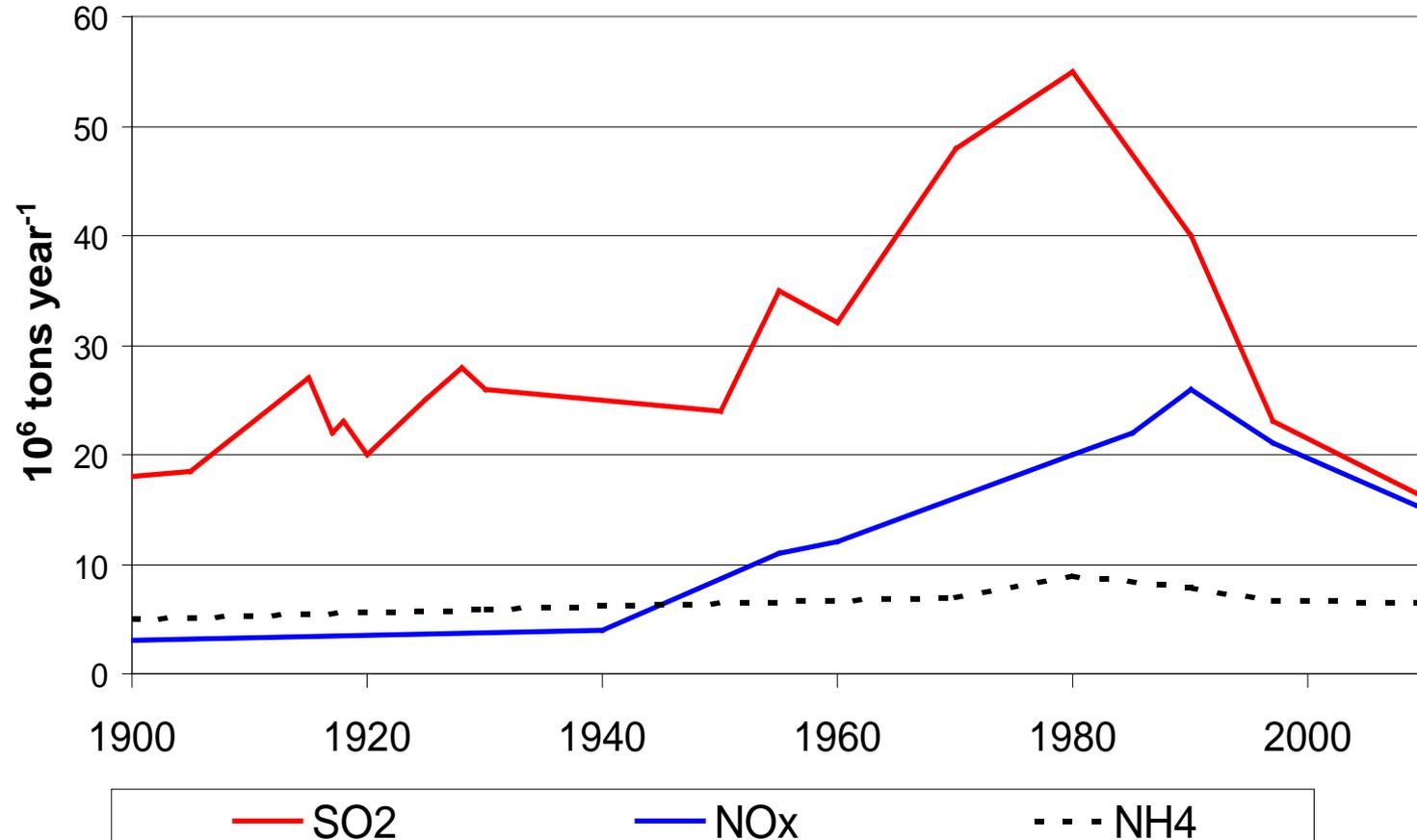
# H<sup>+</sup> - Quellen im Boden

## 4. Deposition von Säuren (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) aus der Atmosphäre

je nach Lage und Vegetationsform unterschiedliche Eintragsraten: **heute** bei ca. 0.1 – 0.5 kmol ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup>

In den 1980er Jahren ca. bei 0.8 – 3.5 kmol ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup>

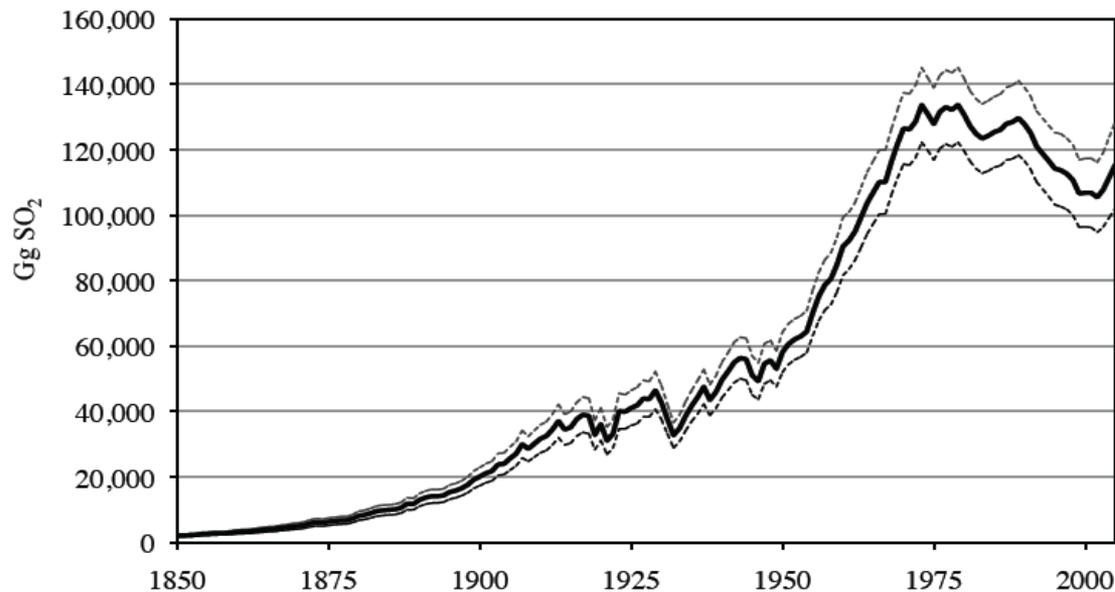
# Acid rain: Historic Development of S and N emissions in Europe



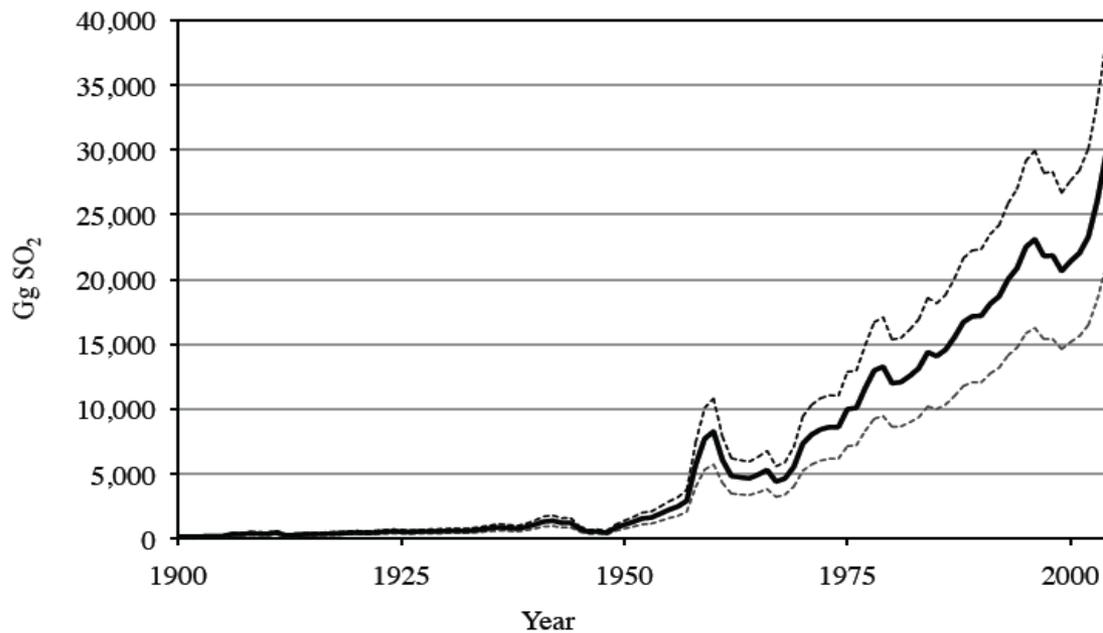
*Elvington, 1999. Acid News 3/1999: 12-13 and Erisman and Draaijers. 1995. Studies in Environmental Science 63. Elsevier. Amsterdam, 1-405.)*

**Acid rain: SO<sub>2</sub>  
emissions globally  
(above)**

**and in China  
(below)**



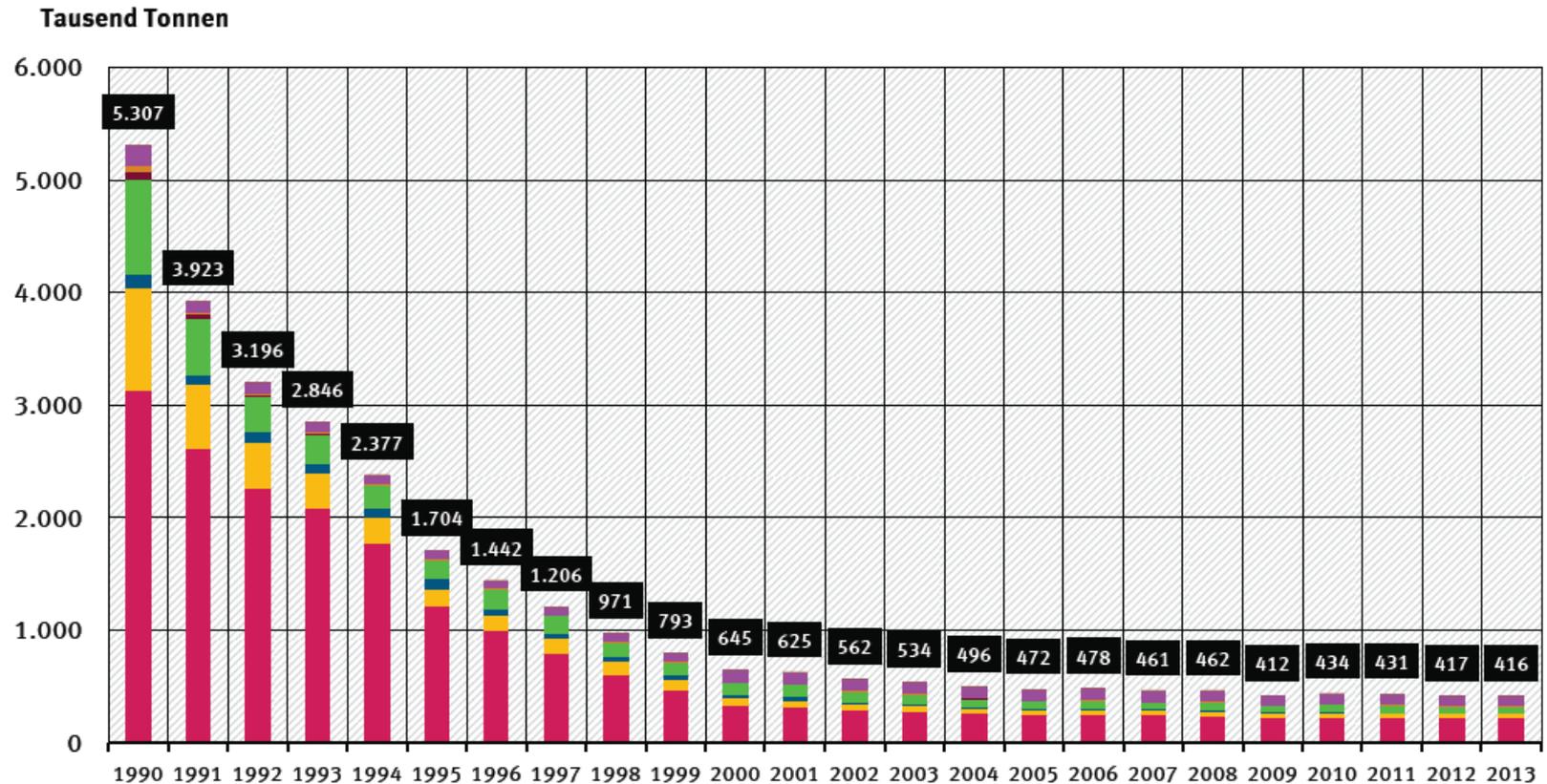
Year  
**China SO<sub>2</sub> Emissions**



Atmos. Chem. Phys., 11,  
1101–1116, 2011

# Acid rain: SO<sub>2</sub> - emissions in Germany

## Schwefeldioxid-Emissionen nach Quellkategorien



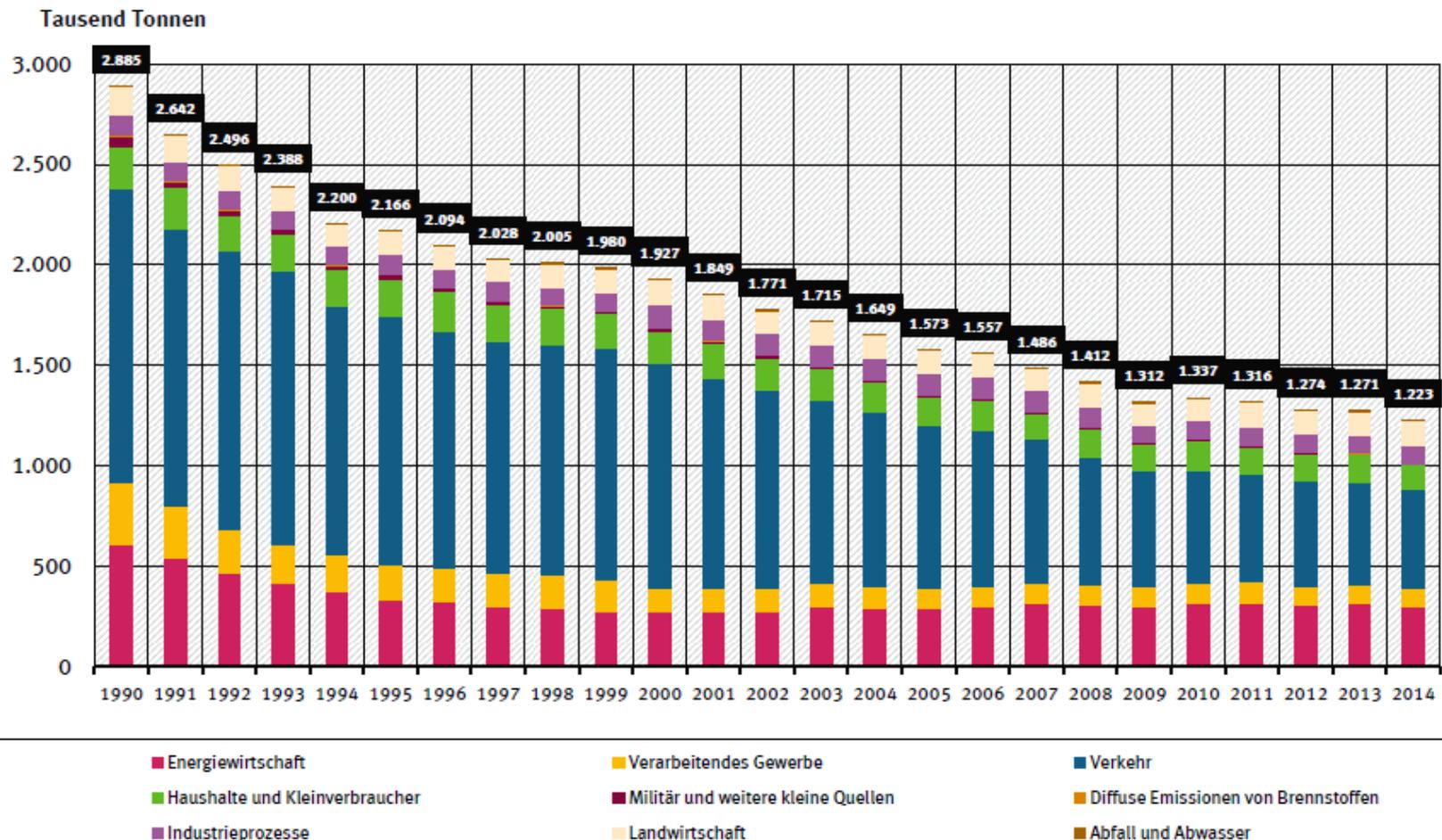
- Energiewirtschaft
- Verarbeitendes Gewerbe
- Verkehr
- Haushalte und Kleinverbraucher
- Militär und weitere kleine Quellen
- Diffuse Emissionen aus Brennstoffen
- Industrieprozesse
- Abfall

Verkehr: ohne land- und forstwirtschaftlichen Verkehr  
 Haushalte und Kleinverbraucher: mit Militär und weiteren kleinen  
 Quellen (u.a. land- und forstwirtschaftlichem Verkehr)

Quelle: Umweltbundesamt, Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer  
 Emissionen seit 1990, Emissionsentwicklung 1990 bis 2013 (Stand 03/2015)

# Acid rain: NO<sub>x</sub>-emissions in Germany

## Stickstoffoxid (NO<sub>x</sub>, gerechnet als NO<sub>2</sub>) -Emissionen nach Quellkategorien



Verkehr: ohne land- und forstwirtschaftlichen Verkehr  
 Haushalte und Kleinverbraucher: mit Militär und weiteren kleinen  
 Quellen (z. B. land- und forstwirtschaftlichem Verkehr)

Quelle: Umweltbundesamt, Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer  
 Emissionen seit 1990, Emissionsentwicklung 1990 bis 2014 (Stand 03/2016)

# H<sup>+</sup> - Quellen im Boden

## 5. Oxidation von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> aus Mineralisation, Düngung und Deposition



– Rate je nach Eintrag: 1 – 10 kmol ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup>

## 6. Oxidation von Eisen und Mangan



– Rückreaktion führt zu H<sup>+</sup>-Verbrauch

# H<sup>+</sup> - Quellen im Boden

## 6. Oxidation von Eisen und Schwefel in sulfidhaltigen Böden

Pyritoxidation :



- wichtig beim Wechsel von anoxischen zu oxischen Bedingungen, z.B. bei Trockenlegung von Marschen oder in Abraum aus dem Tagebau
- extreme pH-Werte bis < 2 möglich!

# H<sup>+</sup> - Senken im Boden

- Pufferung = chemische Prozesse des H<sup>+</sup>-Verbrauchs
  - abhängig von Menge und Qualität der Puffersubstanzen
  - abhängig von Reaktionsgeschwindigkeit
    - ⇒ kapazitive / kinetische Größen
- allgemein: H<sup>+</sup>-Pufferung durch Protonierung von Anionen schwacher Säuren:  
$$A^- + H^+ \rightleftharpoons AH$$
- Puffersysteme stark unterschiedlich hinsichtlich Kapazität, Kinetik und pH-Bereich

# H<sup>+</sup> - Senken im Boden

Puffersubstanzen und Pufferbereiche

pH

8      7      6      5      4      3

Carbonate



Silikate



Variable Ladung



Al-Hydroxide



Fe-Hydroxide



# Puffersysteme

## I. Carbonat-Puffer

Puffersubstanz	Beispielreaktion	pH-Bereich
Carbonat (Calcit, Dolomit)	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	> 6,2

- Bodenchemische Veränderungen: Verlust von  $\text{CaCO}_3$  als  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
- Pufferkapazität: Kalkvorrat
- Pufferrate: schnelle Reaktion, keine kinetische Limitierung, solange Carbonat fein verteilt
- Bodenbildungsprozess: Entkalkung
- $\text{KAK}_{\text{pot}} = \text{KAK}_{\text{eff}}$



# Puffersysteme

## III. Pufferung an variabler Ladung

Puffersubstanz	Beispielreaktion	pH-Bereich
Tonminerale, Oxide, Huminstoffe	$\equiv\text{Al}-\text{O}-\text{M} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{Al}-\text{OH} + \text{M}^+$ $\text{R}-\text{COOM} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{R}-\text{COOH} + \text{M}^+$	5 – 4,2

- Bodenchemische Veränderungen: Verlust an austauschbaren Kationen
- Pufferkapazität: variable Ladung bis zum Referenz-pH,  
abhängig von Säurestärke der Anionen (org. Anionen  $\text{pK}_s$  3–8, Al–OH  $\text{pK}_s$  5–8)
- Pufferrate: sehr schnell und reversibel (Austauschreaktion)

# Puffersysteme

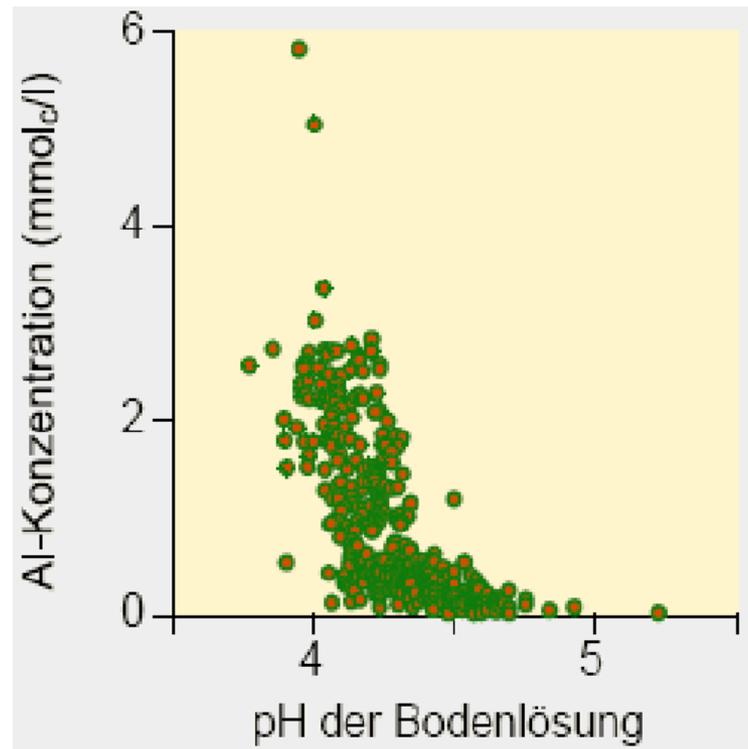
## IV. Pufferung durch Hydroxide, Oxide

Puffersubstanz	Beispielreaktion	pH-Bereich
Hydroxide, Oxide	$\text{Al(OH)}_3 + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	< 5
	$\text{FeOOH} + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	< 3

- Bodenchemische Veränderungen: Al dominierendes Kation in der Bodenlösung, Al und Fe besetzen Austauschplätze und reduzieren Basensättigung
- Pufferkapazität: Vorrat an pedogenen Oxiden/Hydroxiden
- Pufferrate: schnell

# Puffersysteme

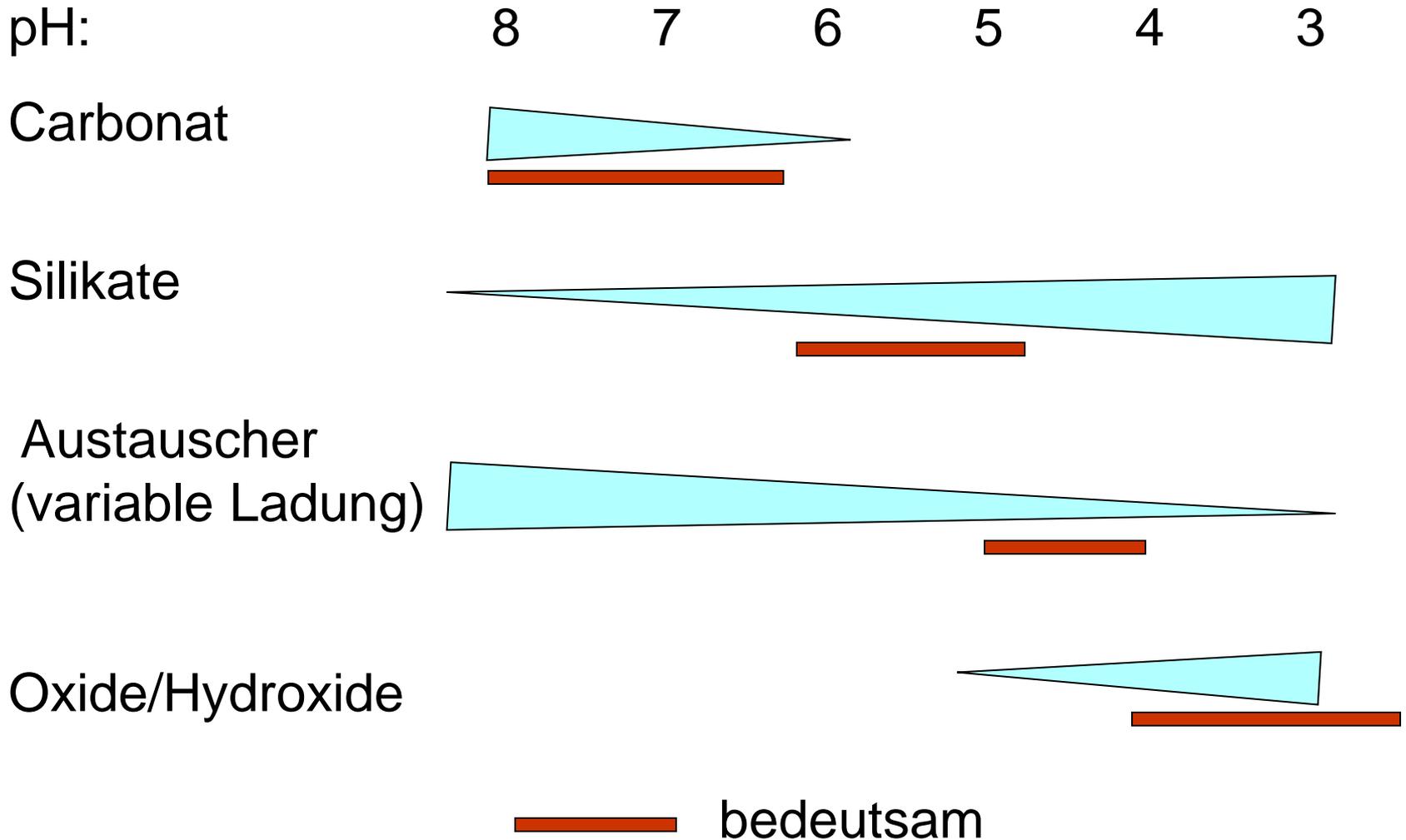
## IV. Pufferung durch Hydroxide, Oxide



Scheffer/Schachtschabel 2002

Beziehung zwischen pH und Al-Konzentration in der Bodenlösung von sauren Sandböden unter Wald

# Bedeutung von Puffersystemen



# Bodenversauerung – notwendige Definitionen

zu unterscheiden:

- **Intensitätsgrößen**, unmittelbar ökologisch wirksam
  - Konzentrationen, unabhängig von Mengen, z.B. pH, Gehalte in Bodenlösung, Basensättigung
- **Kapazitätsgrößen**, ökologisch nicht unmittelbar wirksam, aber wichtig für Beurteilung von Entwicklungstendenzen, mengenabhängige Vorratsgrößen wie
  - Kationenaustauschkapazität
  - im Zusammenhang mit Bodenversauerung:  
**Säureneutralisationskapazität (SNK) Basenneutralisationskapazität (BNK)**

# Bodenversauerung – notwendige Definitionen

Definition:

## **Säureneutralisationskapazität (SNK)**

- = Kapazität eines Bodens, Säuren zu neutralisieren
- = Summe aller Metallkationen, die durch Anionen schwacher Säuren bzw. an schwach saure funktionelle Gruppen gebunden sind
- = Summe der nicht protonierten Puffersubstanzen

Anionen starker Säuren (Sulfat, Chlorid) tragen nicht zur SNK bei!

**Abnahme der SNK = Bodenversauerung**

# Bodenversauerung – notwendige Definitionen

Definition:

## **Basenneutralisationskapazität (BNK)**

- = Kapazität eines Bodens, Basen zu neutralisieren
- = Summe der durch Zufuhr von Basen ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) neutralisierbaren Säuren und Säuregruppen im Boden (z.B.  $\text{H}^+$  und  $\text{Al}^{3+}$  in Lösung und am Austauscher,  $\text{Fe}^{3+}$  am Austauscher,  $-\text{COOH}$ )

SNK und BNK hängen von der Menge der Puffersubstanzen im Boden ab und sind ein quantitativer Ausdruck für ihre Pufferkapazität gegenüber Säuren und Basen

# Bodenversauerung

- SNK nimmt im Verlauf der Bodenentwicklung in humiden Klimaten durch ständige Zufuhr von  $H^+$  allmählich ab, Metallkationen werden durch Protonen ersetzt
- die gebildeten Säuren (z.B.  $-COOH$ ,  $Al^{3+}$ ) können durch Zufuhr von Basen ( $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ) wieder neutralisiert werden:

SNK und BNK zu bestimmen aus Titrationskurven  
(allerdings nur die schnell reagierenden Anteile)

# Bodenveränderungen durch Versauerung

- Rückgang der Kationenaustauschkapazität
- Rückgang des pH, der Basensättigung
  - ⇒ Rückgang der Nährstoffverfügbarkeit, **Nährstoffmangel**
- Zunahme der AAK
- Erhöhung der Al-Konzentration in Bodenlösung und Gewässer und damit Risiko für **Al-Toxizität**
- Behinderung der Aufnahme von Nährstoffkationen: **Nährstoffmangel**
- Verminderung biologischer Umsätze (Mineralisation): **Nährstoffmangel**
- Erhöhung der **Schwermetallmobilität**

## Gegenmaßnahmen

- negative Folgen der Bodenversauerung durch Kalkung zu beheben: gängige Praxis in der Landwirtschaft, z.T. auch im Wald angewendet